N° 78

QUELQUES
ANALYSES D'HUILES
DU DÉPARTEMENT DES ALPES-MARITIMES

(RÉCOLTE 1911)

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Décembre 1911

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

PAR

Henri MARCELET

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
EX-PRÉPARATEUR DE LA CHAIRE D'ANALYSE ET TOXICOLOGIE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT PASTEUR, DE PARIS
ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT BOUISSON-BERTRAND, DE MONTPELLIER
PREMIER PRIX DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
(PRIX JEAN DIACON)
CONCOURS DE FIN D'ANNÉE : MÉDAILLE D'ARGENT
CONCOURS DE CHIMIE : MÉDAILLE D'ARGENT
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

JURY : MM. IMBERT, *Professeur*, *Président*
ASTRE, *Professeur*
TARBOURIECH, *Agrégé*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GENERALE DU MIDI
—
1911

DU MÊME AUTEUR

1907. Sur le dosage de l'oxyde de carbone, en particulier dans les fumées de tabac. Thèse de pharmacien, Montpellier.

1908. Les métaux colloïdaux : étude sur leur action et leur effet sur le pouvoir phagocytaire. En col. avec le docteur Bossan. Gaz. Hôp., n° 163, 1908.

1909. Opsonines et métaux colloïdaux. Coefficient phagocytaire et action spécifique des différents métaux colloïdaux. *Idem* n° 96, 1909.

1910. Le lait à Nice. Riv. Hotel., n° 2, février 1910.

De la dessiccation de l'opium dans le dosage de la morphine d'après le procédé du Codex. En col. avec Mme Marcelet. Bul. Sc. pharm., n° 8, août 1910.

1911. Sur une cause d'erreur dans la recherche des taches de sperme par le réactif de Florence. Bul. Sc. pharm., n° 7, juillet 1911.

Rapport sur les travaux du Laboratoire syndical d'essais des médicaments pendant l'année 1910-1911.

En préparation

Les normes des laits de Nice.

Les vins de la région de Nice.

N° 78

QUELQUES
ANALYSES D'HUILES
DU DÉPARTEMENT DES ALPES-MARITIMES

(Récolte 1911)

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Décembre 1911

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

PAR

Henri MARCELET

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
EX-PRÉPARATEUR DE LA CHAIRE D'ANALYSE ET TOXICOLOGIE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT PASTEUR, DE PARIS
ANCIEN ÉLÈVE DE L'INSTITUT BOUISSON-BERTRAND, DE MONTPELLIER
PREMIER PRIX DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
(PRIX JEAN DIACON)
CONCOURS DE FIN D'ANNÉE : MÉDAILLE D'ARGENT
CONCOURS DE CHIMIE : MÉDAILLE D'ARGENT
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

JURY : MM. IMBERT, *Professeur*, *Président*
ASTRE, *Professeur*
TARBOURIECH, *Agrégé*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

1911

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ✪)..... *Directeur.*
F. JADIN (I. P. ✪)..... *Assesseur.*
E. IZARD (I. P. ✪)..... *Secrétaire.*
H. GOT (I. P. ✪)..... *Secrétaire honoraire.*

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ✪)..... *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
G. MASSOL (I. P. ✪)..... *Physique.*
Ch. ASTRE (I. P. ✪)..... *Chimie générale.*
L. PLANCHON (I. P. ✪)..... *Matière médicale.*
F. JADIN (I. P. ✪)..... *Pharmacie.*
H. IMBERT (I. P. ✪)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
H. FONZES-DIACON (I. P. ✪).... *Chimie minérale.*

PROFESSEUR ADJOINT

M. A. ASTRUC (I. P. ✪)..... *Pharmacie galénique. Hydrologie.*

CHARGÉS DE COURS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✪)..... *Botanique cryptogamique. Zoologie.*
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ✪).... *Chimie biologique.*

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✪).
A. ASTRUC (I. P. ✪).
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ✪).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM M.-A. FAUCON (A. ✪)..... *Physique.*
A. JUILLET..... *Histoire naturelle.*
FARRÉ..... *Chimie et Pharmacie.*

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MA FEMME

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE LYON

A Monsieur Henri IMBERT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

A Monsieur RAIBERTI

DÉPUTÉ

PRÉSIDENT DU CONSEIL GÉNÉRAL DES ALPES-MARITIMES

PRÉSIDENT DU GROUPE OLÉICOLE PARLEMENTAIRE

A Monsieur ROUX

DIRECTEUR DU SERVICE DE LA RÉPRESSION DES FRAUDES

AU MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

Respectueux hommage.

A Monsieur BELLE

PROFESSEUR DÉPARTEMENTAL D'AGRICULTURE

A Monsieur Alexandre DURANDY

VICE-PRÉSIDENT DU CONSEIL GÉNÉRAL DES ALPES-MARITIMES
PRÉSIDENT DE LA CHAMBRE DE COMMERCE DE NICE

A Monsieur Edouard BÉRI

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PRÉSIDENT HONORAIRE DE LA CHAMBRE DE COMMERCE DE NICE

A Monsieur Eugène BAUDOIN

PRÉSIDENT DU SYNDICAT NATIONAL DE DÉFENSE DE
L'OLÉICULTURE FRANÇAISE

A Monsieur GARNIER

PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ D'AGRICULTURE DES ALPES-MARITIMES

Respectueux hommage.

MEIS ET AMICIS

QUELQUES
ANALYSES D'HUILES
DU DÉPARTEMENT DES ALPES-MARITIMES

(Récolte 1911)

INTRODUCTION

Des contestations fréquentes s'élèvent sur l'interprétation des résultats analytiques fournis par les matières alimentaires devant les tribunaux chargés de résoudre les différends entre producteurs et consommateurs ou de poursuivre les commerçants assujettis à la loi du 1er août 1905. Ces contestations sont dues à ce que, avec l'extension du commerce et la répression très active de la fraude par le service du Ministère de l'Agriculture, on a été amené à mettre en doute les résultats analytiques depuis longtemps établis pour ces matières qui, arrivant dans les grandes villes, sont formés en général de produits d'origines différentes. Ces mélanges représentent alors, en quelque sorte, un véritable échantillon moyen.

Ces résultats ou ces règles, en effet, malgré leur valeur réelle, ne peuvent s'appliquer le plus souvent à des cas particuliers, c'est-à-dire à des matières alimentaires d'origine particulière. Telle est par exemple la règle bien connue du

MEIS ET AMICIS

QUELQUES
ANALYSES D'HUILES
DU DÉPARTEMENT DES ALPES-MARITIMES

(Récolte 1911)

INTRODUCTION

Des contestations fréquentes s'élèvent sur l'interprétation des résultats analytiques fournis par les matières alimentaires devant les tribunaux chargés de résoudre les différends entre producteurs et consommateurs ou de poursuivre les commerçants assujettis à la loi du 1er août 1905. Ces contestations sont dues à ce que, avec l'extension du commerce et la répression très active de la fraude par le service du Ministère de l'Agriculture, on a été amené à mettre en doute les résultats analytiques depuis longtemps établis pour ces matières qui, arrivant dans les grandes villes, sont formés en général de produits d'origines différentes. Ces mélanges représentent alors, en quelque sorte, un véritable échantillon moyen.

Ces résultats ou ces règles, en effet, malgré leur valeur réelle, ne peuvent s'appliquer le plus souvent à des cas particuliers, c'est-à-dire à des matières alimentaires d'origine particulière. Telle est par exemple la règle bien connue du

mouillage des vins du Comité consultatif des Arts et Manufactures, qui ne peut être appliquée telle quelle aux vins d'Aramon.

L'initiative privée et le Service de la répression des fraudes ont été ainsi amenés à serrer de plus près le problème, en faisant analyser chaque année pour ainsi dire les matières d'origine déterminée. Dans quelques années, on possèdera de cette façon les fiches signalétiques de chacune de ces matières, dont la composition est si souvent influencée par les conditions météorologiques ou autres de l'année de la récolte.

C'est ainsi que le Service des fraudes s'occupe activement de faire analyser chaque année les vins de cépages déterminés ou croissant dans des conditions spéciales. De nombreuses personnes se sont préoccupées d'établir dans les diverses régions de la France, où la nourriture des vaches est différente, les variations de composition des laits ou des beurres, M. Marcille publie depuis de longues années des analyses des huiles d'olive de Tunisie, etc., etc.

Etabli dans une région dont le climat est éminemment favorable à l'olivier j'ai, sur les indications de M. le professeur Henri Imbert, réuni en un tout les diverses analyses que j'ai effectuées en 1911 des huiles d'olive, dont le commerce et l'industrie des Alpes-Maritimes ont, à juste titre, le droit de s'enorgueillir. Ces analyses sont en quelque sorte une page, bien modeste, dans l'étude des variations des résultats analytiques des huiles du pays.

J'ai étudié d'une part les huiles d'origine botanique certaine, et d'autre part celles dont l'origine m'était inconnue. Malheureusement, cette année, la récolte fut très minime à cause des intempéries de l'hiver ; aussi m'a-t-il été très difficile de me procurer des huiles provenant de certaines variétés d'oliviers qui croissent dans le département. Les huiles d'ori-

gine botanique inconnue, dont il sera question, sont constituées par des mélanges.

Voici cependant les espèces d'olives dont j'ai pu me procurer des huiles d'authenticité certaine (1) :

Cailletier	Pignole
Blanquetier	Arabane
Dent de Verrat	Ribeyro.
Trippue.	

Il m'a été impossible de me procurer la variété Brocquine.

Telles sont les espèces qui croissent dans le département et fournissent une huile si estimée.

Dans la première partie de ce travail, j'indique les méthodes analytiques que j'ai suivies. Mais j'ai cru devoir rapporter en détail celles qui ont subi depuis peu des modifications de technique d'une certaine importance, telles que les méthodes de Vus et celle de Tortelli.

La seconde partie contient les résultats analytiques qui m'ont été fournis par les diverses huiles étudiées.

(1) Je tiens à remercier tout particulièrement MM. Ch. Buchet, directeur de la Pharmacie Centrale de France; Brocart, de Sclos-de-Contes; Carq, de St-Jeannet; Cauvin, de Sclos-de-Contes; Faraut, de Nice; Foucard-Cresp, de Grasse; Goiran, de Nice; Jehan, de Nice; Masse, de Bar-sur-Loup; Mayrargue, de Nice; Otto, de Cabbe-Roquebrune; Pollat, d'Antibes; Raynaud, de Cabris; Scavino, de Nice; MM. les Directeurs ou Présidents des Coopérative de Cabris, Coopérative oléicole grassoise et de l'Union des propriétaires de Nice, qui ont bien voulu faciliter ma tâche et me fournir tous les échantillons ayant servi de base à ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes analytiques

D'après ce que je viens de dire, j'indique ici les méthodes que j'ai suivies, en insistant sur les détails techniques de celles qui ont donné lieu depuis peu à des modifications de quelque importance, d'où découlent des résultats analytiques, différents de ceux qu'on trouve dans la plupart des ouvrages.

La densité a été prise par la méthode du flacon à 15°.

La déviation réfractométrique, aussi bien pour l'huile que pour les acides gras, a été déterminée à l'oléoréfractomètre d'Amagat et F. Jean, à 22°, après lavage, pour l'huile, à l'alcool bouillant.

Le pouvoir rotatoire a été observé sous une épaisseur d'huile de 20 cm.

Les points de fusion et de solidification des acides gras ont été déterminés d'après le procédé du tube fermé.

J'ai suivi les techniques spéciales pour la détermination des indices de Koettstorfer et Hehner.

Enfin l'acidité des huiles a été prise selon la méthode officielle suivie par le service de la répression des fraudes.

1° Indice d'iode. Méthode de Vijs. Technique (1). — *Préparation de la solution de chlorure d'iode.* — On pèse approximativement 18 grammes de trichlorure d'iode, on les introduit dans un flacon bouché à l'émeri contenant environ 2 kilos

(1) Empruntée au travail de M. Marcille (*Annales des falsifications*, octobre 1910, p. 418).

d'acide acétique cristallisable ; la dissolution favorisée par quelques agitations s'opère en quelques heures.

Lorsqu'elle est complète, on y ajoute 20-25 grammes d'iode pulvérisé ; on agite quelques instants jusqu'au moment où la teinte du liquide passe nettement du jaune clair au brun. A ce moment, tout le trichlorure a été transformé en monochlorure et une petite quantité d'iode se trouve même en dissolution ; comme il est inutile d'en dissoudre davantage, on décante le liquide dans un autre flacon et l'iode non dissous est conservé pour une autre opération. La liqueur de chlorure d'iode d'une bonne concentration doit exiger 55 à 60 cc. d'hyposulfite pour les 30 cc. de la prise d'essai utilisée lors des analyses ; on vérifie approximativement son titre avant son emploi sur 5 cc.

Cette solution ne s'altère pas.

Solution d'hyposulfite de sodium. — On utilise une solution légèrement plus forte que celle N/10. On y ajoute lors de sa préparation, une petite quantité de lessive de soude, de manière à obtenir un liquide nettement alcalin. Les solutions sont de la sorte inaltérables ; si l'on n'adopte pas cette pratique, on constate, souvent rapidement, des précipitations de soufre.

L'alcalinité ne présente aucun inconvénient pour les dosages avec la liqueur de Vus, ou pour la détermination du titre avec le bichromate, les solutions essayées étant fortement acides ; dans le cas de liqueurs neutres et en particulier dans celui de la détermination des indices Hübl, il est nécessaire d'acidifier légèrement la liqueur avant l'emploi ; le moyen le plus pratique consiste à mettre dans la solution d'iodure 1 ou 2 cc. d'acide chlorhydrique par volume de solution à employer dans chaque essai. Mais le titre de cette liqueur d'hyposulfite légèrement alcaline ne peut évidemment pas être déterminé au moyen de la solution d'iode.

Solution de bichromate de potassium. — On emploie une solution à 4 gr. 91 par litre ; d'après les indications fournies par Albert Meurice, pour la préparation de ce genre de solution, on utilise du bichromate chimiquement pur, pulvérisé et séché à 150° pendant une demi-heure.

Le bichromate étant facilement fourni à un état très grand de pureté, et ses solutions se conservant parfaitement, son emploi est fort pratique.

10 cc. de cette solution mettent en liberté 0 gr. 127 d'iode.

Détermination du titre de l'hyposulfite. — L'iodure de potassium, renfermant souvent de petites quantités d'iodate, et l'acide chlorhydrique des traces de chlore, il est à recommander d'opérer ainsi cet essai :

On met dans un verre à pied 2 à 3 grammes d'iodure. 50 cc. d'eau distillée, 5 cc. d'acide chlorhydrique et de la solution d'amidon ; on ramène au blanc par quelques gouttes d'hyposulfite, le liquide souvent assez notablement bleui. Ceci fait, on verse dans le verre 50 cc. de la solution de bichromate, ou si la température diffère notablement de 15° on en pèse 50 gr. 175, la densité de la solution à 15° étant 1,0035. (On a dû veiller naturellement à préparer la liqueur-type à cette température.)

On laisse tomber alors la solution d'hyposulfite, en agitant et en ayant soin d'espacer les dernières gouttes, pour être à même de bien saisir la fin de la réaction.

Détermination de l'indice d'iode. — On pèse dans de petites nacelles de platine tarées, ou plus simplement dans de petites cupules de verre, 0 gr. 50 d'huile, si son indice est inférieur à 100, ou 0 gr. 30, pour les huiles d'indice supérieur ou les acides gras fluides.

Les nacelles sont introduites dans des flacons de 250 cc. à petit goulot, bouchés à l'émeri ; on y verse pour dissoudre le

corps gras, 10 cc. de tétrachlorure de carbone au moyen d'une petite éprouvette graduée. (Il est à recommander de redistiller le tétrachlorure après l'avoir additionné d'un peu d'huile.)

Puis, on ajoute 30 cc. de la solution de chlorure d'iode. Pour cette mesure, tant pour la régularité de l'opération que pour sa possibilité de réalisation, une pipette automatique (Dupré) ou au moins une pipette à robinet est nécessaire.

Un flacon ne recevant que le tétrachlorure est réservé pour l'essai à blanc.

En versant la solution d'iode, comme en agitant les flacons, il faut veiller à ne pas mouiller le goulot et le bouchon des flacons.

Après un quart d'heure, la réaction est terminée ; un temps de contact plus long n'offre, ainsi que je l'indique plus loin, aucun avantage ou inconvénient.

Pour le titrage de l'excès d'iode, on verse dans le flacon environ 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 %, que l'on prépare pour chaque série d'essais au moment d'en faire usage ; on agite ; on y verse ensuite approximativement 100 cc. d'eau distillée, puis la solution d'hyposulfite jusqu'à décoloration. La solution d'amidon ne s'ajoute que vers la fin.

Le tétrachlorure peut être facilement recueilli et redistillé après lavages à l'eau pure et à l'eau contenant un peu d'hyposulfite. Avant un nouvel emploi, il doit être parfaitement séché sur le chlorure de calcium.

J'ai suivi cette méhode préconisée par M. Marcille (1), par suite de l'irrégularité des résultats obtenus avec la méthode de Hübl, suivant le temps de contact, la température, l'âge de la liqueur d'iode, etc.

D'après M. Marcille (2), la température du laboratoire étant

(1) *Annales des falsifications*, septembre 1910, p. 372.
(2) *Loc. cit., idem.* Octobre 1910, p. 417.

de 14°, cet auteur a obtenu pour des huiles différentes les chiffres suivants :

Indice Vijs	Indice Hubl	Différences
82.0	77.6	4.4
85.5	80.7	4.8
95.0	89.7	5.3

Dans un autre essai avec des liqueurs renouvelées et d'autres huiles, le même auteur a obtenu :

Indice Vijs	Indice Hubl	Différences
82.9	78.4	4.5
95.5	90.2	5.3

En répétant ces déterminations à 29° avec une liqueur d'iode récente et parallèlement avec une autre de deux mois, les résultats ont été :

Indice Vijs	Hubl liq. récente	Différences	Hubl liq. ancienne	Différences
83.2	81.0	2.2	83.0	0.2
94.0	91.0	3.0	93.0	1.0

J'ai moi-même recherché quelles étaient les variations que pouvait subir l'indice d'iode de Vijs d'une huile, suivant le temps de contact et la température.

Températures	TEMPS DE CONTACT			
	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures
0°	81.61	81.72	82 02	82.37
12°	81.85	81.86	82.13	82.31
22°	82.06	82 15	82.58	82.66
37°	82.70	82 59	81.15	79.88

D'après ces résultats on voit que pour les températures ordinaires les variations sont très faibles ; elles croissent avec le temps et la température jusqu'à 37°, tandis qu'à partir de cette température elles décroissent au contraire. Or, dans nos régions où la température intérieure des maisons, et par conséquent des laboratoires, n'atteint jamais 37°, la méthode de Vus peut être employée en tous temps. Les variations ne sont que de quelques dixièmes, ce qui ne saurait modifier beaucoup les résultats et rentrerait dans les petites erreurs inhérentes aux manipulations. Tandis qu'avec la méthode de Hübl si, pour une même huile on n'opère pas exactement dans le même temps et dans les mêmes conditions, on obtient des résulats fort différents.

2° Séparation des acides fluides des acides concrets. — Le procédé suivi est celui de Renard, modifié par MM. Tortelli et Ruggieri (1), avec cette modification, c'est que les acides concrets ont été pesés avant la purification à l'alcool.

a) *Dosages des acides concrets ou solides.* — Technique : saponifier 20 grammes d'huile par 50 cc. d'une solution acoolique de potasse à 120 grammes par litre, en chauffant au réfrigérant ascendant. Ajouter au liquide quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis, goutte à goutte, juste assez d'acide acétique à 10 % pour faire disparaître la coloration rouge. Chauffer, d'autre part, dans un fiole conique de 500 cc., 200 cc. d'acétate de plomb à 10 % et 100 cc. d'eau. Quand la masse est à l'ébullition, y verser en mince filet la totalité de la solution alcoolique de savon, préparée précédemment, et agiter sans cesse. Porter de suite la fiole conique sous un courant d'eau froide et l'y maintenir pendant dix minutes, en donnant constamment au vase un mouvement de

(1) Technique empruntée aux Méthodes officielles pour l'Analyse des Denrées alimentaires.

rotation. Laisser reposer et verser tout le liquide clair. Laver le savon trois fois de suite avec chaque fois 200 cc. d'eau à 60-70 degrés c., puis laisser refroidir. Egoutter soigneusement, dessécher au besoin le savon et le vase en les touchant avec du papier à filtrer et verser sur le savon de plomb, ainsi lavé et adhérent aux parois, du vase, 200 cc. d'éther fraîchement redistillé. Agiter, fixer à un réfrigérant ascendant et chauffer au bain-marie en maintenant l'éther à une douce ébullition pendant 20 minutes, en agitant de temps à autre pour détacher le savon des parois du vase.

Retirer la fiole et la mettre dans l'eau froide pendant une demi-heure. Filtrer alors la solution éthérée en ayant soin d'entraîner aussi peu que possible de précipité. Reprendre par 100 cc. de nouvel éther et répéter le chauffage au réfrigérant ascendant, puis le refroidissement dans l'eau. Décanter à nouveau l'éther sur le filtre qui a déjà servi à cet usage. Conserver ces liquides éthérés pour y doser les acides non saturés, en opérant comme il est dit plus loin, et au moyen de nouvel éther faire tomber le précipité sur le filtre. Laver à l'éther le flacon et le filtre jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide filtré ne laissent pour ainsi dire plus de résidu par évaporation, et quand ce résultat est atteint, placer l'entonnoir et son filtre sur une boule à séparation ; crever le filtre et, avec de l'éther, en chasser le contenu dans la boule. Employer à cet effet 200 cc. d'éther, enlever le filtre et verser sur l'éther 150 cc. d'acide chlorhydrique à 20 % ; agiter pour décomposer le savon et dissoudre dans l'éther les acides ainsi mis en liberté, puis laisser la couche éthérée devenir claire, et évacuer la couche aqueuse sous-jacente qui entraîne la plus grande partie du chlorure de plomb formé. Laver à nouveau avec 100 cc. d'acide chlorhydrique à 20 % et effectuer au besoin un autre lavage, de façon à enlever tout le chlorure de plomb. Laver ensuite deux fois avec

100 cc. d'eau distillée ; soutirer l'eau et jeter sur un petit filtre la liqueur éthérée que l'on recueille dans une fiole conique ; laver le vase et l'entonnoir avec un peu d'éther qu'on joint à la portion principale et soumettre à la distillation pour chasser tout l'éther. Le résidu est composé d'acides gras solides. C'est ce résidu que j'ai pesé et dont j'ai déterminé le point de fusion et de solidification.

b) *Dosage des acides fluides.* — Abandonner au repos, toute la nuit, dans un vase bien bouché et dans un courant d'eau froide, les liquides éthérés renfermant les sels de plomb solubles préparés dans l'opération précédente. Le lendemain, décanter sur un grand filtre à plis la plus grande partie de la liqueur éthérée limpide et la recevoir dans un entonnoir à décantation ; y ajouter 100 cc. d'acide chlorhydrique, fait en ajoutant à une partie d'acide du commerce quatre parties d'eau. Boucher l'entonnoir et agiter pendant plusieurs minutes, après quoi abandonner au repos pour permettre la séparation de la couche éthérée qui renferme les acides gras non saturés et qui se réunit à la partie supérieure. Soutirer alors la couche aqueuse inférieure. Agiter encore deux fois la liqueur éthérée avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, laisser reposer, soutirer chaque fois la couche aqueuse. Finalement jeter sur un filtre sec la solution éthérée que l'on recueille dans une fiole conique. Relier celle-ci d'une part à un appareil producteur d'acide carbonique, et d'autre part à un réfrigérant descendant ; chauffer au bain-marie. On élimine ainsi, à l'abri de l'air, tout l'éther, et il reste les acides liquides qu'on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique. Peser.

3° Echauffement sulfurique Tortelli. — La modification au procédé Maumené apportée par M. Tortelli consiste dans l'emploi d'un appareil spécial, le thermoléomètre, et d'un acide sulfurique de densité rigoureusement fixée. Pour toutes les déterminations, je me suis servi d'acide fourni par le constructeur de l'appareil (1).

A

B

Le thermoléomètre se compose de deux parties (2) : 1° un récipient à vide A, de la capacité d'environ 75 cc., consistant en un vase de verre à paroi et à fond doubles, entre lesquels on a fait le vide ; 2° un thermomètre agitateur B, d'une grande sensibilité, construit de manière à servir d'agitateur et à rendre ainsi promptement homogène la masse liquide, au centre de laquelle plonge son réservoir.

Voici la manière de procéder à l'essai :

On prend avec une pipette 20 cc. d'huile à essayer et on les laisse couler dans le récipient à vide ; ensuite on y plonge le thermomètre avec lequel on agite bien l'huile pendant deux minutes puis on note la température qu'il indique et qui est la température initiale de l'essai. Ensuite, on prend avec une autre pipette 5 cc. d'acide sulfurique-type que l'on fait couler sur l'huile dans le récipient, en agitant doucement le mélange avec le thermomètre ; c'est-à-dire que tout en faisant couler l'acide sur l'huile, on imprime au thermomètre un mouvement de rotation régulier, alternativement de droite à gauche et

(1) *Annales des falsifications*, mars 1909, p. 133.

(2) Le thermoléomètre est construit et mis en vente par la maison Martignoni et Mela, de Gênes.

de gauche à droite, ni trop vif ni trop pressé, tenant toujours le réservoir en contact avec le fond du récipient. Aussitôt que l'acide sulfurique coule sur l'huile la température du mélange s'élève et elle continue à monter graduellement pendant qu'on agite le mélange, jusqu'à ce qu'elle arrive à son maximum ; là, elle s'arrête et reste stationnaire pendant environ deux minutes, après lesquelles, même si on continue à agiter le mélange, le mercure descend lentement.

Le degré maximum ainsi atteint indique la température finale de l'essai ; et la différence entre cette température finale et la température initiale de l'expérience exprime précisément l'indice thermique de l'huile en examen.

Les résultats que j'ai obtenus ne correspondent pas tout à fait à ceux indiqués par M. Tortelli. Cet auteur indique comme moyenne, pour l'huile d'olive, une élévation de température de 44° avec un minimum 42° et un maximum de 47°. Les températures que j'ai obtenues et vérifiées plusieurs fois sont plus élevées, elles ont oscillé de 44°25 à 51°5. Nous reviendrons plus loin sur cette différence.

DEUXIÈME PARTIE

Variations des données analytiques pour les huiles des Alpes-Maritimes

1° Caillette

Le Cailletier (1) croît dans tout le département et fournit à lui seul la majeure partie de l'huile. C'est un arbre grand et vigoureux, à port pyramidal ; tronc gros, cylindrique, non cannelé. L'écorce est gris terne ; les rejets nombreux.

Les rameaux sont très nombreux, vigoureux, insérés à angle droit, retombant vers le sol lorsqu'ils commencent à s'allonger et à se ramifier. La couleur des jeunes rameaux est gris clair, elle se fonce et se ternit avec l'âge.

La feuille est moyenne ou grande (longueur moyenne 6,5 à 8 c.; largeur, 1 à 1 c. 5), parfois ovale lancéolée, assez souvent spatulée. — Face supérieure, vert très foncé; face inférieure, verdâtre, à dépôt peu abondant. — Limbe épais, à bords refoulés. — Nervure principale très apparente à la face supérieure. — Mucron long, recourbé en dessous. — Pétiole court. — Les feuilles sont abondantes et le couvert de l'arbre est épais.

Les fruits sont régulièrement distribués sur les rameaux,

(1) Tous les renseignements botaniques concernant les diverses variétés d'oliviers étudiées au point de vue chimique ont été empruntés à l'ouvrage : *L'Olivier*, de MM. Degrully et Flahault.

isolés ou très souvent groupés par deux, et, dans ce dernier cas à pédicelle assez long. Pédoncule moyen, assez gros, vert terne, inséré dans une dépression large et peu profonde. Olive de grosseur moyenne ou sur-moyenne (long. 2 cent. 5, larg. 1 cent. 25 à 1 cent. 5), de forme ovoïde allongée, légèrement aplatie d'un côté et renflée de l'autre, plus grosse vers l'extrémité, qui est obtuse. Le fruit est d'un noir un peu violacé à la maturité ; peu de pruine ; peau assez luisante, à lenticelles à peine visibles. Peau fine, pulpe charnue colorée par un jus violacé foncé, peu abondant. Noyau gros, de même forme que l'olive, mais plus pointu.

Caillet.

Arbre de deuxième maturité.

Les variations observées dans la composition des huiles provenant de cette variété d'olive sont :

La couleur ; à mesure que le degré de maturité augmente la couleur de l'huile diminue : de vert jaune foncé au début, elle devient jaune à peine coloré en vert. Ceci est d'ailleurs commun à toutes les huiles d'olive.

La densité a varié de 0.916230 à 0.917755.

La déviation va de —0°2 à +2°5.

L'échauffement sulfurique a oscillé de 44°25 à 49°25.

L'indice d'iode est compris entre 82,69 et 89,12.

L'indice de Kœttstorfer n'a varié que de 191 à 194.

L'indice de Hehner de 96,6 à 99,0 et les acides solubles de 0,13 à 0,25.

L'acidité a toujours été inférieure à 1 gramme.

Le rapport de Vijs : Tortelli a varié de 1,72 à 1,92.

2° Blanquette d'Antibes

Le Blanquetier d'Antibes est un arbre grand, vigoureux, à port érigé.

Les rameaux sont vigoureux, d'un gris jaunâtre. Le bois est franchement cannelé sur les jeunes rameaux ; les rameaux sont généralement érigés.

Feuilles très caractéristiques, assez longues et très étroites (longueur moyenne, 5 à 7 centimètres ; largeur, 0.8 à 1 cent.). Face supérieure, vert clair ; face inférieure blanc-verdâtre. Limbe assez épais, à bords peu refoulés. Nervure peu apparente. Mucron moyen, aigu, un peu recourbé en dessous. Pétiole moyen. Le feuillage dans son ensemble, offre un aspect gris verdâtre ; le couvert de l'arbre est peu épais.

Les fruits sont le plus souvent isolés, parfois réunis par deux, jamais agglomérés. Pédoncule long, grêle, inséré dans une dépression assez profonde. Stigmate peu apparent. Olive moyenne de forme un peu allongée, asymétrique, à dos un peu renflé, à pointe obtuse. A maturité le fruit est noir, foncé, brillant. Peau mince, pulpe blanche à l'intérieur. Noyau moyen, asymétrique comme l'olive.

Blanquetier d'Antibes.

Cette variété, ainsi que son nom l'indique, est spéciale à Antibes et on ne la rencontre nulle autre part dans le département. La caractérisque des huiles qu'elle fournit est leur peu de coloration ; on observe cependant, comme pour toutes les autres variétés, la décoloration progressive de l'huile avec l'époque plus avancée de la récolte des olives.

La densité a varié de 0,915980 à 0,918127.

La déviation oscille de —2° à +2°5.

L'indice de Tortelli toujours plus élevé que ne l'indique le chimiste italien, varie de 46°5 à 48°.

L'indice de Vijs, ainsi que l'a signalé M. Marcille (1), augmente avec le degré de maturité des olives, ainsi de 85,40, en janvier, il arrive à 88,70 fin avril. Le minimum observé a été de 83,38 et le maximum 88,70.

L'indice de Koettstorfer, sauf pour l'huile de 1905, est fixé à 190-191.

L'indice de Hehner semblerait diminuer avec le degré de maturité, tandis que les acides solubles augmenteraient avec la maturité.

L'acidité, sauf l'échantillon de 1905, est inférieure à 1 gr.

Enfin le rapport Vijs : Tortelli a varié de 1,76 à 1,86, il paraîtrait augmenter avec le degré de maturité.

Il est à remarquer que l'huile n° 1, bien que fabriquée en 1905, n'offre, sauf pour l'acidité, aucun changement notable de composition ; seuls l'indice d'iode et l'échauffement sulfurique sont plus faibles et par contre l'indice de Koettstorfer est un peu plus élevé que la moyenne des autres échantillons.

3° Huiles d'origine botanique diverse

N'ayant pu nous procurer de nombreux échantillons d'huile, par suite de la pénurie d'olives, nous avons groupé en un même tableau les autres huiles d'olives diverses qui croissent en petite quantité dans le département. Il nous a même été impossible de nous procurer la variété Brocquine, les oléiculteurs ayant mélangé les quelques olives de cette variété avec les autres olives de la région.

Nous avons noté pour chacune d'elles le lieu de provenance. Il serait téméraire de tirer des conclusions, pour chaque va-

(1) *Annales des falsifications*, sept. 1910, p. 374.

riété, d'un aussi petit nombre d'analyses ; aussi ces résultats ne sont-ils donnés qu'à titre documentaire.

Les caractères botaniques de chacune de ces sortes d'olives sont les suivants :

La *Trippue* ou Ventrue est caractérisée par la forme spéciale de l'olive. L'arbre n'offre, à part ses feuilles larges, aucune particularité intéressante.

Trippue.

La *Dent de Verrat* est produite par un arbre assez vigoureux, de dimensions moyennes, à port pyramidal ; ses rameaux sont longs, gros et vigoureux.

Les feuilles sont lancéolées, allongées, très amincies au sommet (longueur moyenne, 6 cent., largeur 3/4 à 1 cent.). Face supérieure vert clair, face inférieure, à dépôt peu abondant. Limbe peu épais, à bords refoulés. Nervure bien apparente à la face supérieure. Mucron long et mince. Pétiole court.

Le couvert est assez léger.

Les fruits sont régulièrement distribués sur les rameaux, souvent isolés. Pédoncule long ou très long, grêle, s'insérant dans une dépression peu profonde. Olive de grosseur moyenne ou petite (longueur, 2 à 2 cent. 25 ; largeur, 1 à 1 cent. 25), de forme rappelant un peu la Corniale de Provence, mais plus fortement incurvée à l'extrémité, qui se termine par une pointe bien accentuée. Le fruit, qui porte peu de pruine, est noir foncé, luisant à la maturité, très légèrement pointillé. Peau fine, pulpe charnue et de coloration très foncée. Noyau assez gros par rapport à l'olive, fortement incurvé et terminé par une pointe recourbée très accentuée.

Dent de verrat.

Arbre de maturité assez hâtive.

La *Pignole* se récolte uniquement dans la commune de Cabbé-Roquebrune : elle doit son nom à un goût spécial légèrement résineux que possède l'huile extraite de cette variété.

L'*Arabane* est une olive assez régulièrement ovoïde ; l'arbre qui la produit possède des feuilles très longues, très nombreuses formant un couvert épais.

Arabane.

La variété *Ribeyro* pousse dans les environs de Grasse.

L'arbre est élancé, vigoureux, à rameaux dressés ou peu retombants.

Les rameaux sont grêles, assez nombreux ; le bois est quadrangulaire.

La feuille est assez régulièrement ovale, lancéolée, moyenne ou petite (longueur moyenne, 4 c. 5 à 5 cent. ; largeur, 0 cent. 8 à 1 cent.). Face supérieure, vert clair : face inférieure, à dépôt assez abondant. Limbe assez épais, à bords refoulés. Mucron petit, recourbé en dessous. Pétiole court.

Ribeyro.

Les fruits sont régulièrement distribués sur les rameaux, isolés ou souvent groupés par deux. Pédoncule moyen ou court, s'insérant dans une dépression profonde. Stigmate et ombilic peu apparents. Olive de grosseur moyenne (longueur, 2 à 2 cent. 25 ; largeur, 1 à 1 cent. 25), de forme rappelant un peu celle du Cailletier, mais plus régulièrement ovoïde, parfois aplatie sur les deux faces. Le fruit est noir-bleuâtre à la maturité ; pruine très abondante. Noyau gros.

Arbre de deuxième maturité.

4° Huiles de mélange

J'ai groupé ici les résultats fournis par des huiles de mélange dont l'origine botanique est, par suite, indéterminée.

Elles proviennent de mélanges d'olives des variétés précédemment étudiées. Elles sont groupées par année et mois de fabrication avec indication des localités d'où elles proviennent.

La densité a varié de 0.915492 à 0.917760.

La déviation a oscillé de +1°5 à +3°0.

L'échauffement sulfurique Tortelli a varié de 45°0 à 51°5.

L'indice d'iode Vus est compris entre 76,18 à 89,52.

L'indice de Kœttstorfer a varié de 186 à 195.

L'indice de Hehner, de 95,05 à 98,75 ; les acides solubles de 0,08 à 0,29.

L'acidité, sauf pour les échantillons 2 et 8 a toujours été inférieure à 1 gramme.

Enfin le rapport Vus : Tortelli a varié de 1,57 à 1,95, avec une tendance marquée à augmenter avec le degré de maturité des olives.

5° Résultats comparatifs fournis par les diverses variétés d'huiles de Nice

Dans un tableau général j'ai groupé toutes les huiles analysées afin de noter les maxima et les minima observés pour chaque détermination. L'étude de ce tableau permettra de se faire une idée des variations des résultats analytiques des huiles de Nice, ce qui ne pouvait se faire avec les résultats obtenus pour chaque variété étudiée séparément.

L'examen de l'ensemble du tableau montre que la composition des huiles de Nice peut varier pour certains indices dans d'assez grandes limites, aussi n'est-il pas possible d'établir des moyennes pour ces huiles. Les résultats résumés ci-dessous sont des chiffres limites ; pour certains cependant l'écart n'est pas très grand.

La densité	a varié de	0 915490	à	0 918127
La déviation de l'huile	—	—2	à	+3
— des acides gras	—	—24	à	—36
— des acides fluides	—	—30	à	—32
Le point de fusion des acides gras	—	22°5	à	24°
— fusion des acides concrets	—	51°7	à	53°
— solidification des acides gras	—	20°5	à	21°5
— solidification des acides concrets	—	49°6	à	50°3
L'échauffement sulfurique Tortelli	—	44°25	à	51°5
L'indice d'iode Vijs de l'huile	—	76,18	à	89,68
— des acides gras	—	71,10	à	88,06
— de Koettstorfer	—	185	à	195
— de Hehner	—	95,05	à	99,06
Les acides solubles	—	0,08	à	0,29
— fluides	—	79,14	à	87,25
— concrets	—	8,40	à	9,66
Le rapport Vijs-Tortelli	—	1,57	à	1,95

Ainsi que je l'ai dit page 22, de tous ces résultats, l'indice de Tortelli est le seul qui diffère notablement des moyennes indiquées par M. Tortelli lui-même. Il indique que les huiles d'olive ont en général un indice moyen de 44° pouvant osciller de 42 à 47 ; or les chiffres que j'ai trouvés oscillent de 44,25 à 51,5. Cette différence a déjà été constatée par le docteur Stazi (1) pour les huiles de la colonie d'Erythrée, qui possèdent un indice moyen de 46,7. M. Marcille (2) n'a pas obtenu, non plus, des indices correspondant à ceux indiqués par M. Tortelli. Il a obtenu pour les huiles tunisiennes un indice variant de 44 à 50, les huiles de Sousse et de Sfax ne donnent qu'exceptionnellement le chiffre de 48. D'autres huiles lui ont même fourni les chiffres de 53-54, par contre, une huile de France lui a donné 41. M. Tortelli (3) attribue ces différences au climat et au mode de fabrication de l'huile : En général, les huiles d'olive de l'Algérie, Tunisie, Espagne, nous donnent des indices thermiques un peu plus éle-

(1) *Annales des falsifications*, avril 1909, page 180.
(2) *Annales des falsifications*, septembre 1910, page 377.
(3) *Annales des falsifications*, avril 1909, page 181.

» vés que nos huiles d'Italie, a cause du climat d'abord, et un » peu aussi par l'usage suivi dans ces contrées de moudre » complètement l'olive de façon à obtenir l'huile du fruit et » des grains en même temps. Il faut aussi remarquer que la » rancidité, si elle est forte, apporte une certaine influence » sur l'indice thermique de l'huile. Elle élève de quelque peu » — parfois de 3 et même 4 unités — l'indice thermique de » l'huile d'olive et des huiles à demi-siccatives ; tandis que » dans les huiles siccatives, au contraire, il arrive qu'avec le » vieillissement le degré thermique, de même que l'indice » d'iode, tend à descendre un peu. »

Contrairement à ce qu'indique M. Tortelli, nous avons obtenu, pour l'échantillon n° 1, manifestement rance (acidité 2,48), une diminution de l'échauffement sulfurique ainsi que de l'indice d'iode, et cependant l'huile d'olive n'est pas une huile siccative. On ne peut certes pas généraliser cette observation, mais enfin voici un cas en désaccord avec ce qui est admis par l'auteur et nous avons cru qu'il n'était pas inutile de le signaler.

De même pour le rapport Vus-Tortelli, les chiffres obtenus ne correspondent pas au coefficient indiqué par M. Tortelli ; il indique que ce rapport peut varier pour l'huile d'olive, de 1,82 à 1,86 ; or j'ai obtenu une oscillation allant de 1,57 à 1,95. M. Marcille a fait les mêmes observations, pour les huiles tunisiennes ; il a obtenu des rapports variant de 1,82 à 1,95.

Pour les autres indices, je n'ai obtenu que quelques différences, modifiant quelque peu les moyennes admises.

J'ai déterminé pour un certain nombre d'échantillons les quantités d'acides fluides, concrets, leur déviation à l'oléoréfractomètre, leur indice d'iode Vus, etc. Ne possédant aucun renseignement sur la valeur pratique de ces déterminations, je ne donne ces résultats qu'à titre documentaire.

Je tiens à indiquer, en outre, au point de vue d'une falsification possible de ces huiles par de l'huile de sésame, que toutes les huiles de l'année ont donné une réaction négative à l'acide chlorhydrique furfurolé. Seules, quelques huiles anciennes (surannées) ont donné une réaction légèrement positive, qui ne se produisait plus après lavage de l'huile à l'eau bouillante.

CONCLUSIONS

L'étude des huiles de Nice, que j'ai entreprise, m'a conduit à suivre certaines méthodes analytiques plus récentes ou plus rapides, présentant les garanties d'exactitude vérifiée maintes fois.

Ces méthodes, décrites en détail dans ce travail, consistent surtout en techniques modifiées. Ainsi au lieu de suivre pour la détermination de l'indice d'iode la méthode de Hübl, qui fournit des résultats variables suivant le temps de contact et la température, j'ai suivi la méthode de Vijs, qui m'a donné des résultats concordants, malgré les variations de temps, de contact et de température.

L'échauffement sulfurique a été déterminé par la méthode de Tortelli, modification du procédé de Maumené, trop incertain.

Enfin, j'ai séparé, selon la méthode de Renard, modifiée par Tortelli et Ruggieri, les acides concrets et les acides fluides, et pour chacun d'eux j'en ai étudié quelques propriétés.

Pour toutes les autres déterminations les méthodes usuelles ont été suivies.

Chaque variété d'huile provenant des diverses espèces d'oliviers, croissant dans le département, a été étudiée séparément et bien que le nombre d'échantillons mis à ma disposition ait été restreint, il m'a été permis d'observer que les moyennes des huiles fabriquées dans la région de Nice diffèrent peu

d'une façon générale des normales indiquées dans tous les ouvrages analytiques.

Voici cependant les conclusions que l'on peut tirer de cette étude rapide :

La densité a varié de	0.915 à 0.916	dans 9 %	d'échantillons
—	0.916 à 0.917	— 65 %	—
—	0.917 à 0.918	— 22 %	—
—	sup. à 0.918	— 4 %	—
La déviation a varié de	— 2 à —1	dans 4 %	d'échantillons
—	—1 à 0	— 8 %	—
—	0 à +1	— 14 %	—
—	+1 à +2	— 29 %	—
—	+2 à +3	— 45 %	—
L'indice de Tortelli a varié de	44 à 46	— 22 %	—
—	46 à 48	— 40 %	—
—	48 à 50	— 24 %	—
—	50 à 51	— 12 %	—
—	51 à 52	— 2 %	—
L'indice d'iode Vijs a varié de	79 à 81	— 4 %	—
—	81 à 83	— 18 %	—
—	83 à 85	— 30 %	—
—	85 à 87	— 22 %	—
—	87 à 89	— 20 %	—
—	89 à 90	— 6 %	—
L'indice de Koettstorfer a varié de			
—	185 à 187	— 4 %	—
—	187 à 189	— 4 %	—
—	189 à 191	— 14 %	—
—	191 à 193	— 62 %	—
—	193 à 195	— 12 %	—
—	195 à 196	— 4 %	—
L'indice de Hehner a varié de			
—	95 à 96	— 16 %	—
—	96 à 97	— 46 %	—
—	97 à 98	— 18 %	—
—	98 à 99	— 16 %	—
—	sup. à 99	— 4 %	—

On peut donc attribuer à la majorité des huiles de Nice les variations analytiques :

Densité à 15°	0,916	—	0,917
Déviation à l'oléoréfractomètre de l'huile	+1°	—	+3°
— — des acides gras	—24°	—	—36°
— — des acides fluides	—30°	—	—32°
Pouvoir rotatoire	0°13		

Point de fusion des acides gras totaux	22°5	—	24°
— des acides concrets	51°7	—	53°
Point de solidification des acides gras totaux	20°5	—	21°5
— des acides concrets	49°6	—	50°3
Echauffement sulfurique TORTELLI	46°	—	48°
Indice d'iode VIJS de l'huile	83	—	85
— des acides gras totaux	71	—	88
— des acides fluides	94	—	97
— des acides concrets	6	—	7
Indice de KOETTSTORER	191	—	193
— de HEHNER	96	—	97
Acides solubles	0,08	—	0,29
— fluides	79,	—	87,
Acides concrets	8,	—	9,
Acidité	0,07	—	1,38
Rapport VIJS-TORTELLI	1,57	—	1,95

Vu bon à imprimer :
Montpellier, le 10 Novembre 1911.
Le Président de thèse,
H. IMBERT.

Vu :
Montpellier, le 10 Novembre 1911.
Le Directeur de l'Ecole,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 10 Novembre 1911.
Le Recteur,
Ant. BENOIST.

MONTPELLIER. — IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI